

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-297362

(43)公開日 平成11年(1999)10月29日

(51)Int.Cl.\*

H 01 M 10/40  
4/02  
4/04  
4/40  
4/58

識別記号

F I

H 01 M 10/40  
4/02  
4/04  
4/40  
4/58Z  
D  
A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O.L. (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-100779

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(22)出願日 平成10年(1998)4月13日

(72)発明者 松井 徹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 中村 康司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 竹山 健一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

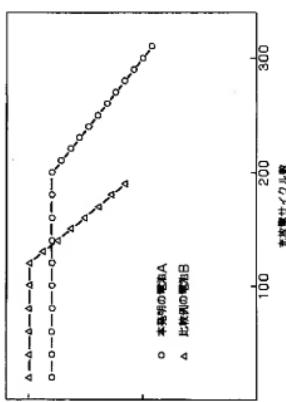
(74)代理人 井理士 浩本 智之 (外1名)

(54)【発明の名称】非水電解質二次電池とその製造法および電池の状態検知方法

## (57)【要約】

【課題】 $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiNiO}_2$ を正極活性物質とする電池の場合、電池として機能させるには、電池組み立て直後に充電、すなわち、アルカリ金属負極上にアルカリ金属イオンを析出させなければならない。このような電池では、電池組み立て時に存在する負極上の不動態皮膜を十分に破壊することができず、不均一な皮膜の存在によって、充電過程でデンドライトが発生するという課題があつた。

【解決手段】本発明では、群 $\{\text{LiCoO}_2, \text{LiNiO}_2, \text{またはこれらの誘導体}\}$ から少なくともひとつ選択される材料を正極活性物質とする場合、 $\text{LiMnO}_2$ 、またはこの誘導体を混合する。そして、電池組み立て後、予備放電することにより、負極表面上に存在する不動態皮膜を破壊する。さらに、負極の実質の反応表面積を増加させるために、予備放電によって、負極表面上に多数の孔食を起こさせる。



### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、アルカリイオン伝導性電解質と、アルカリ金属を活物質とする負極とを構成要素とし、前記正極の活物質は（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ もしくは $\text{LiIMn}_2\text{O}_4$ の誘導体）と（ $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ の誘導体、もしくは $\text{LiNiO}_2$ の誘導体から選択する少なくとも1種の化合物）との混合物であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 アルカリ金属を活物質とする負極表面上に、孔食が存在することを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 電池組み立て後に予備放電することにより、アルカリ金属負極を活物質とする負極上に孔食を起こすことを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質二次電池の製造法。

【請求項4】  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ もしくは $\text{LiIMn}_2\text{O}_4$ の誘導体の充放電反応に基づく電池電圧を検知することにより、（ $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ の誘導体、もしくは $\text{LiNiO}_2$ の誘導体）から選択する少なくとも1種の活物質の充放電状態を推定することを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池の状態検知方法。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する分野】 本発明は、非水電解質二次電池のサイクル特性の改良と電池状態の検知方法に関するものである。

#### 【0002】

【従来の技術】 今日、負極活物質にリチウム等のアルカリ金属を用い、プロビレンカーポネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン等の有機溶媒に、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等の溶質を溶解させた電解液と組み合わせた非水電解質電池は、高エネルギー密度を有することから、電子時計、カメラをはじめとする小型電子機器に広く用いられている。

【0003】 この種の電池を充電すると、負極表面上に樹枝状、フィブリル状、針状形態のアルカリ金属、いわゆるデンドライトが析出する。これは、アルカリ金属負極上に不動態皮膜が存在し、この皮膜の化学的組成や構造が局所的に異なり、結果として電極全体で不均一な反応が進行するためである。このようなデンドライトが生成し、さらには成長することにより、負極と正極との間の内部短絡という問題が生じる。また、次の放電過程では、デンドライトが局所的に溶解して寸断され、充電中に析出させたすべてのアルカリ金属を溶解させることができなくなり、結果として充放電効率が著しく低下するといった問題もある。

【0004】 このような充電過程でのデンドライトの形成を抑制するために、例えば、アルカリ金属としてリチ

ウムを用いた場合、負極電位を $\text{Li}^+/\text{Li}$ 電位に対して $-50\text{mV}$ より貴に保ち、かつ $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下となるような緩やかな条件でリチウムを析出させる充電方法（*Progress in Batteries and Solar Cells*, 第2巻, 54頁, 1979）が提案されている。また、電解液に用いる溶媒に、例えば、プロピレンカーポネートといった高誘電率のものとジメトキシエタンといった低粘度のものを混合して用いることにより、充放電効率を改善するとともにデンドライトの生成を抑制する方法（*Electrochimica Acta*, 第30巻, 1715頁, 1985）も提案されている。これらの方法では、電極表面でのアルカリ金属の析出反応を均一に行わせることによりデンドライトを抑制するという考えに立っている。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 以上の課題を解決するため本発明は、正極と、アルカリイオン伝導性電解質と、アルカリ金属を活物質とする負極とを構成要素とし、前記正極の活物質は（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ もしくは $\text{LiIMn}_2\text{O}_4$ の誘導体）と（ $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ の誘導体、もしくは $\text{LiNiO}_2$ の誘導体から選択する少なくとも1種の化合物）との混合物であることを特徴とする非水電解質二次電池である。

【0006】 この時、アルカリ金属を活物質とする負極表面上に、孔食が存在することが望ましい。

【0007】 また、電池組み立て後に予備放電することにより、アルカリ金属負極を活物質とする負極上に孔食を起こすことが有効である。

【0008】 さらに、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ もしくは $\text{LiIMn}_2\text{O}_4$ の誘導体の充放電反応に基づく電池電圧を検知することにより、（ $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ の誘導体、もしくは $\text{LiNiO}_2$ の誘導体）から選択する少なくとも1種の活物質の充放電状態を推定することが有効である。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】 以上の課題を解決するため本発明は、正極と、アルカリイオン伝導性電解質と、アルカリ金属を活物質とする負極とを構成要素とし、前記正極の活物質は（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ もしくは $\text{LiIMn}_2\text{O}_4$ の誘導体）と（ $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ の誘導体、もしくは $\text{LiNiO}_2$ の誘導体から選択する少なくとも1種の化合物）との混合物であることを特徴とする。

【0010】 この時、アルカリ金属を活物質とする負極表面上に、孔食が存在することが望ましい。

【0011】 また、その製造方法は、電池組み立て後に予備放電することにより、アルカリ金属負極を活物質とする負極上に孔食を起こすことを特徴とする。

【0012】 さらに、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ もしくは $\text{LiIMn}_2\text{O}_4$ の誘導体の充放電反応に基づく電池電圧を検知することにより、（ $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$

<sub>2</sub>の誘導体、もしくは  $L_iNiO_2$  の誘導体）から選択する少なくとも 1 種の活物質の充放電状態を推定することが有用である。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】例えは、 $L_iCoO_2$  を正極活物質とする電池の場合、電池として機能させるには、電池組み立て直後に充電、つまりアルカリ金属負極上にアルカリ金属イオンを析出させなければならない。すなわち、このような電池では、電池組み立て時に存在する負極上の不動態皮膜を十分に破壊することができない。したがって、上記のような緩やかな条件でのアルカリ金属の析出方法であっても、不均一な皮膜の存在によって、充電過程でデンドライトが発生するという課題があつた。

【0014】本発明は、このような従来の欠点を除去するものであり、充放電サイクルを繰り返しても電極反応の均一性が保たれることによりデンドライトの成長が抑制される負極を提供し、この負極を用いることによつて、充放電サイクル寿命の長い、低価格性の大きい非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0015】本発明では、 $(L_iCoO_2, L_iNiO_2, L_iMnO_2)$  の誘導体、もしくは  $L_iNiO_2$  の誘導体）から選択される材料を正極活物質とする場合、これに  $L_iMnO_2$  または  $L_iMn_2O_4$  の誘導体を混合する。そして、電池組み立て後、予備放電することによつて、負極表面上に存在する不動態皮膜を破壊する。さらに、負極の実質の反応表面積を増加させるために、予備放電によって、負極表面上に多数の孔食を起こさせる。

【0016】 $L_iMnO_2$  またはこの誘導体には、 $L_iCoO_2$  や  $L_iNiO_2$  には見られない、約 3 V vs.  $L_i^+/Li$  の放電領域が存在する。電池組み立て後、この電池を予備放電することにより、アルカリ金属負極からは、アルカリ金属イオンが溶解し、イオンが  $L_iMn_2O_4$  またはこの誘導体内に挿入される。すなわち、予備放電により負極表面上の不動態皮膜を破壊することができる。また、予備放電の電流密度を適切にすることによつて、不動態皮膜を破壊するとともに、電極表面に孔食を起させ、反応表面積を増加させることができる。これらの作用により、上記で述べた提案のような、アルカリ金属イオンの析出／溶解反応の分極を小さくし、また、電極全体にわたつて均一な反応を進行させることができ、初めて可能になる。

【0017】このような作用は、 $L_iMn_2O_4$  またはこの誘導体に限らず、 $MnO_2$  や  $TiS_2$  といった 3 V 附近の放電電位を有する活物質との混合物であつても可能である。しかし、 $L_iMn_2O_4$  またはこの誘導体は、 $L_iCoO_2$  や  $L_iNiO_2$  と同様な 4 V 級の放電電位領域も有しており、 $L_iMn_2O_4$  またはこの誘導体を混合しても、大きなエネルギー密度の損失は発生しないという利点がある。

【0018】さらに、 $L_iMn_2O_4$  またはこの誘導体には、3 と 4 V 級の大きな放電電位差の他に、4 V 級の放電域において、相転移に基づく電位変化領域がある。これら二つの電位変化を読みとることで、 $L_iCoO_2$  や  $L_iNiO_2$  またはこれらの誘導体の充放電状況を検知することができる。

【0019】以下、本発明の実施の形態を具体的な実施例により説明する。実施例では、電池の組み立てをすべてアルゴンガス雰囲気下において行った。また、正極活物質として、 $L_iCoO_2$  と  $L_iMn_2O_4$  を用いたが、 $L_iNiO_2$  やこれらの誘導体を用いても同様な効果を得ることができた。さらに、アルカリ金属としてリチウムを用いたが、他のアルカリ金属やアルカリ金属を主成分とする合金、例えば、リチウム－アルミニウム合金を使用しても同様の効果を得ることができた。

【0020】（実施例 1）正極活物質として、 $LiCoO_2$  と  $LiMn_2O_4$  を組成比で 8 : 2 の割合で混合したものを用いた。この活物質混合粉末を用いて、図 1 に示すような、扁平型電池を組み立てた。以下、図 1 に基づいて説明する。

【0021】正極 1 は、活物質混合粉末、カーボンブラック、および、四亜鉛ボリエチレン樹脂粉末を混合し、チタンのエキスパンドメタルからなる集電体 2 をスポット溶接した正極板 3 に加圧成型した。セパレーター 4 には、ポリプロピレン製多孔質膜を用いた。次に、リチウム金属箔 5 を円形に打ち抜き、ステンレス製網 6 をスポット溶接した封口板 7 に圧着した。

【0022】電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを体積比で 1 : 1 で混合したものの、 $LiClO_4$  を 1 モル / l の濃度で溶解させたものを用いた。

【0023】電池の組み立ては、セパレーターとリチウム金属負極を配置した封口板を軽地した後、上記の電解液を 1.50 m<sup>3</sup> / l 注入し、次に、ガスケット 8 を介して正極をかぶせ、正極板の周縁部を封口板にかしめる手順を行つた。以上的方法で作成した電池を実施例の電池 A とした。

【0024】次に、正極活物質として、 $LiCoO_2$  粉末のみからなる正極板を使用した以外は、実施例 1 と同じ扁平型電池を組み立て、比較例の電池 B とした。

【0025】以上のように作製した実施例の電池 A を用いて、 $1mA/cm^2$  の電流密度で、1 時間予備放電を行い、リチウム金属負極上にある不動態皮膜の破壊を行つた。この時、電池の内部抵抗は、不動態皮膜の破壊により、55Ω から 23Ω へ減少するが認められた。続いて、電池の充電を行い、電池電圧が 3.4 V となるところで終了させた。

【0026】このように予備放電を行つた実施例の電池 A と、予備放電できない比較例の電池 B に対して、 $1mA/cm^2$  の電流密度で 4.3 V まで充電を行い、続いて、放電下限電圧を 2.8 V として、 $1.5mA/cm^2$  の電流密度で、2

時間放電を行った。

【0027】図2は、各充放電サイクルでの、放電容量をプロットしたものである。図2より、本発明の電池Aでは、比較例の電池Bに比べると、サイクル初期での放電容量は約10%少ないが、サイクル全体を積算しての全放電容量は、比較例の電池より約50%多くなっていることがわかる。これは、実施例の電池Aでは、予備放電での不動態皮膜破壊により、リチウム金属負極のサイクル寿命が向上したためである。

【0028】次に、実施例の電池Aと比較例の電池Bを用いて、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$  の電流密度で、4.3Vまで充電を行い、統いて、 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$  の電流密度で、2時間の放電を繰り返した。この時、放電の下限は設けなかった。

【0029】図3は、各充放電サイクルでの放電容量をプロットしたものである。図3より、本発明の電池Aでは、充放電サイクル寿命が著しく向上していることがわかる。これは、比較例の電池Bでは、正極物質がLiCoO<sub>2</sub>のみであるために、放電下限電圧を制御しないと、サイクル末期で、正極電位が容易にガス発生の電位にまで低下し、結果として、電池の内部抵抗が上昇するためである。これに対し、実施例の電池Bでは、サイクル末期で、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の放電反応が寄与し、正極電位のガス発生電位への低下が遅延することになるので、サイクル寿命が向上する。したがって、実施例1の電池のように、Li

Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の放電反応を電池電圧から検知することで、LiCoO<sub>2</sub>の反応が終了したことを認識し、LiCoO<sub>2</sub>正極が過放電にならないようになることができる。

【0030】（実施例2）実施例1と同様な扁平型電池を作製した。予備放電量を $1\text{mAh}/\text{cm}^2$ に固定し、予備放電電流密度を種々変化させた。そして、この後、電池の充電を行い、電池電圧が3.4Vとなるところで終了させた。

【0031】以上のように作製した各電池を、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$  の電流密度で4.3Vまで充電を行い、統いて、放電下限電圧を2.8Vとして、 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$  の電流密度で、2時間放電を行った。このような充放電サイクルを繰り返し、放電容量が、1回目の半分になるところをサイクル寿命として求めた。

【0032】表1は、各電池の充放電サイクル寿命をまとめたものである。表1より、予備放電の電流密度が大きくなると、サイクル寿命は増大することがわかる。これは、予備放電の電流密度を大きくすることによって、リチウム金属負極上に多数の孔食を起こさせ、結果として、負極の実質的な電極面積が増加し、充放電サイクルでの充電電流密度を低下させることができたためである。

【0033】

【表1】

#### 予備放電電流密度の電池サイクル寿命への影響

予備放電電流密度 $\text{mA}/\text{cm}^2$	電池サイクル寿命
0.1	214
0.5	278
1.0	306
2.0	321
3.0	335
4.0	327

【0034】以上の実施例では活物質として、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>を用いたが、以上の化合物でMn、Co、Niを他の元素で置換した誘導体を用いたときも、同様の効果を有した。

【0035】

【発明の効果】以上、本発明によると、(LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>)の誘導体、もしくはLiNiO<sub>2</sub>の誘導体)から選択する少なくとも1種の材料を正極活物質とする場合、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>またはこの誘導体を混合し、電池組み立て後、予備放電することによ

って、負極表面上に存在する不動態皮膜を破壊し、さらに、孔食を作ることによって負極の実質の反応表面積を増加させることができる。

【0036】さらに、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ またはこの誘導体には、3V級の大きな放電電位領域があり、これに基づく電池電圧を読みとることで、 $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiNiO}_2$ またはこれらの誘導体の充放電状況を検知することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例である偏平型電池の接縫断面図

【図2】本発明の第1の実施例および比較例の電池の、

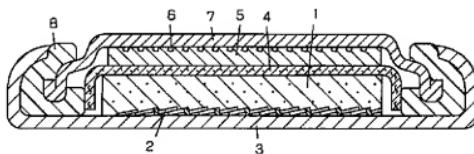
充放電サイクルに伴う放電容量の変化を示した図

【図3】本発明の第1の実施例および比較例の電池の、充放電サイクルに伴う放電容量の変化を示した図

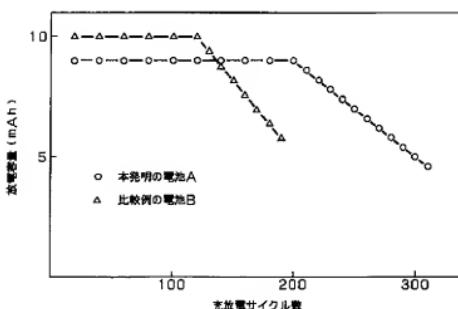
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 正極集電体
- 3 正極缶
- 4 セパレータ
- 5 リチウム金属箔
- 6 負極集電体
- 7 封口板
- 8 ガスケット

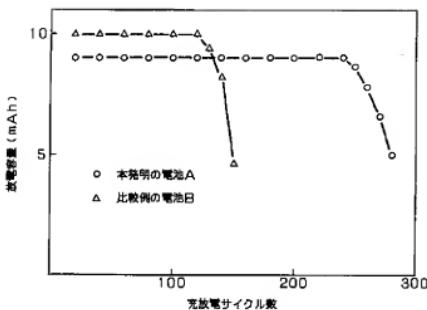
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
H 01 M 10/48

識別記号

F I  
H 01 M 10/48

P